

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06080825 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 03 . 94**

(51) Int. Cl

**C08L 9/00**  
**C09J183/07**  
**C09K 3/10**

(21) Application number: **04270700**

(71) Applicant: **THREE BOND CO LTD**

(22) Date of filing: **28 . 08 . 92**

(72) Inventor: **HARA OSAMU**

**(54) ULTRAVIOLET-CURABLE AND  
MOISTURE-CURABLE RESIN COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a composition curable with ultraviolet ray as well as moisture and having low viscosity and excellent handleability.

**CONSTITUTION:** The objective resin composition curable

with ultraviolet ray as well as moisture is composed of (A) a reaction product of (1) a polybutadiene diol compound esterified its both terminals with maleic anhydride with (2) an epoxysilane coupling agent, (B) an alkoxy silyl compound containing vinyl group, (C) a photo-polymerization initiator and (D) a moisture-curing catalyst.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平6-80825**

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 9/00	L B P	8218-4 J		
C 09 J 183/07	J G F	8319-4 J		
C 09 K 3/10	C			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-270700

(22)出願日 平成4年(1992)8月28日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーポンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72)発明者 原 修

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリ  
ーポンド内

(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 紫外線硬化及び湿気硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 紫外線硬化性と湿気硬化性の両方の機能を有し、かつ粘度が低く、取扱いに優れた組成物を提供する。

【構成】 A) ①両末端を無水マレイン酸でエステル化したポリブタジエンジオール化合物と②エポキシシランカッピング剤との反応生成物、B) ビニル基含有アルコキシリル化合物、C) 光重合開始剤及びD) 湿気硬化触媒からなることを特徴とする紫外線硬化及び湿気硬化性樹脂組成物。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) ①両末端を無水マレイン酸でエステル化したポリブタジエンジオール化合物と②エポキシランカップリング剤との反応生成物、B) ビニル基含有アルコキシリル化合物、C) 光重合開始剤及びD) 湿気硬化触媒からなることを特徴とする紫外線硬化及び湿気硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は、接着剤、シール材等として有用な紫外線硬化及び湿気硬化するゴム弹性を有する樹脂組成物に関する。

[0 0 0 2]

【従来の技術】紫外線硬化性と湿気硬化性とを兼備する樹脂組成物としては、特開平1-3180281号公報にポリブタジエンの両末端にウレタン結合を介してアクリロイル基とアルコキシシリル基を結合してなる紫外線硬化及び湿気硬化しうるゴム弹性組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の組成物は、ウレタン結合を有しているためか粘度が非常に高く、塗布作業などの取扱いが困難であるという問題点がある。また、得られる硬化物は黄色に変色するという欠\*

\* 点を有している。

【0004】本発明の目的は、紫外線硬化性と湿気硬化性の両方の機能を有し、かつ粘度が低く、取扱いに優れたゴム弾性をもつ樹脂組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の紫外線硬化及び  
湿気硬化性樹脂組成物は、A) ①両末端を無水マレイン  
酸でエステル化したポリブタジエンジオール化合物と②  
エポキシシランカップリング剤との反応生成物、B) ビ  
ニル基含有アルコキシシリル化合物、C) 光重合開始剤

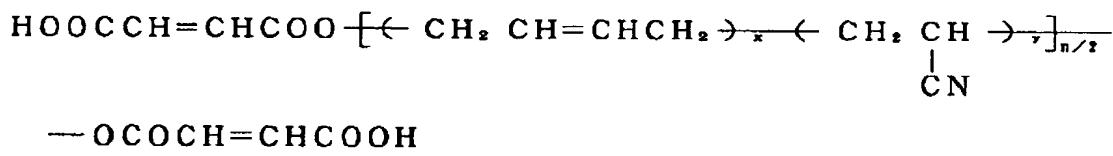
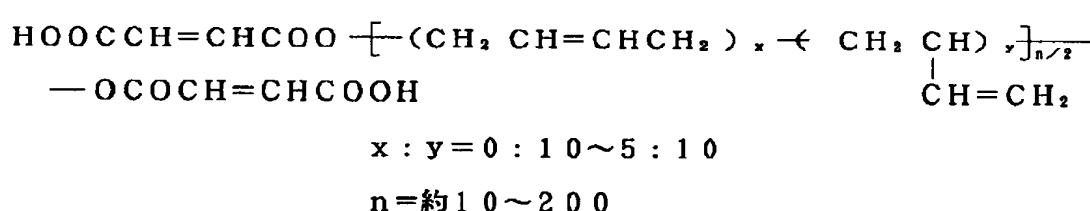
10 ニル基含有アルコキシリル化合物、C) 光重合開始剤及びD) 湿気硬化触媒からなることを特徴とする。

【0006】本発明の組成物を構成する成分A) の①は両末端が水酸基であるポリブタジエン即ちポリブタジエンジオールを無水マレイン酸でエステル化した化合物である。主鎖を構成するポリブタジエン鎖は実質上1, 2-及び/又は1, 4-ブタジエンのみからなっていてもまたアクリロニトリル等のコモノマー成分が共存してもよい。成分A) の①の重合体の分子量は、取扱い易さ及び得られる硬化物の優れたゴム弹性の観点から、500~5000が好ましい。

20 00～5000がほしい。

【0007】好ましい重合体を化学構造式で示すと次の如くである。

【化1】

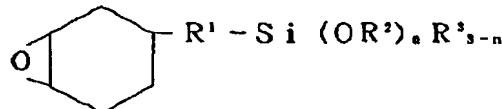
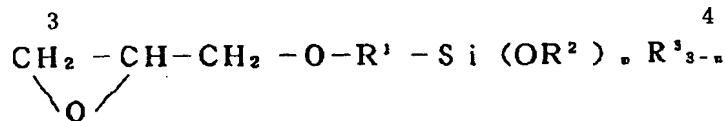


【0008】本発明の組成物を構成する成分A)の②はエポキシシランカップリング剤であり、末端にグリシジル基を一つ以上もつアルコキシシラン化合物が好ましい。

※【0009】好ましい化合物の化学構造式を以下に示す。

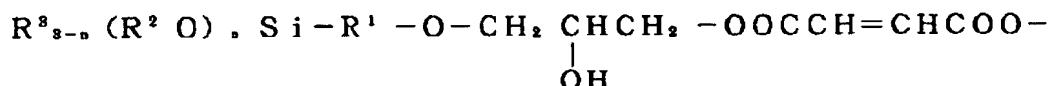
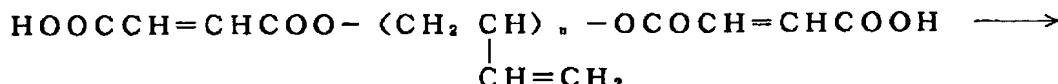
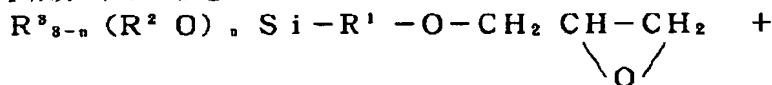
[化2]

10



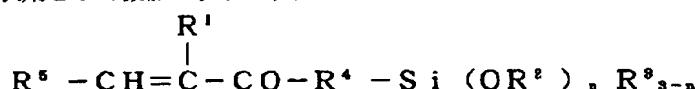
(R<sup>1</sup>は炭素数2~11のアルキレン基、R<sup>2</sup>は炭素数1~3のアルキル基、R<sup>3</sup>はメチル基またはエチル基、nは1~3の整数)

【0010】成分A) は上記①の末端カルボキシル基と\*



【0011】成分A) はポリエステル結合を介して主鎖にビニル基と末端にアルコキシシリル基を有するため、ラジカル重合性と湿気硬化性の2つの硬化性を有する。

【0012】本発明の組成物を構成する成分B) としては、ラジカル重合可能なビニル基をもつアルコキシシリル化合物であり、反応性希釈剤として機能しうるよう低※



(但し、R<sup>1</sup>はH又はアルキル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基、nは1~3の整数、R<sup>5</sup>はCOOH又はH、R<sup>4</sup>はアルコキシ基、またはエーテル結合、ウレア結合、アミド結合のいずれかの結合をもつ炭素数6以下の2価の炭化水素基を示す)

【0014】R<sup>4</sup>の例としては、エチキシル基、プロピロキシル基、

【化5】

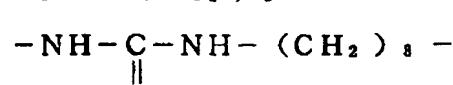
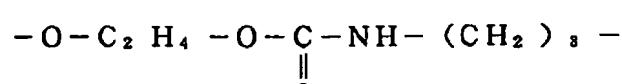
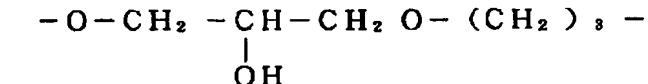
\* 上記②のエポキシ基との付加反応によって得られるこの反応の典型例を下記する。

【化3】

※分子量のものが好ましい。ビニル基はラジカル重合可能であればよく、狭義のビニリデン基も包含する。好ましい化合物の化学構造式を以下に示す。

【0013】

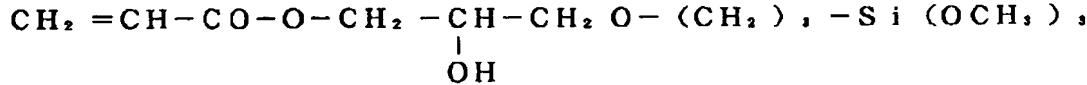
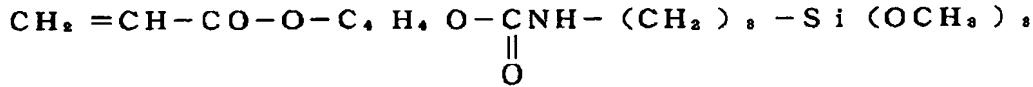
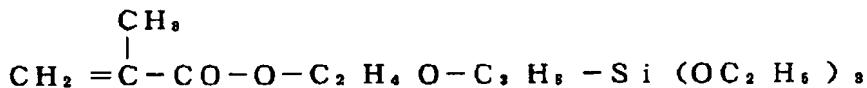
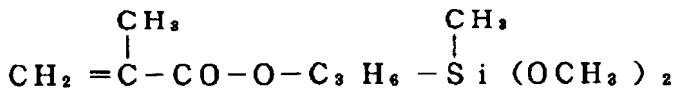
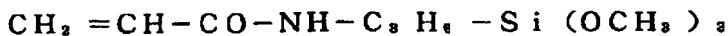
【化4】



等がある。

50 【0015】好ましい化合物を例示すると、

## 【化6】



等がある。

【0016】これらは反応性希釈剤として前記の付加反応の際に添加してよいし、粘度調整のために反応後に添加してもよい。

【0017】本発明の組成物を構成する成分C)の光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾフェノン及びこれらの誘導体などの公知の光重合開始剤があげられる。また、これらの光開始剤は一種または二種以上の混合系でもよい。また、有機過酸化物やレドックス重合開始剤などの熱重合開始剤との併用してもよい。光重合開始剤の添加量は重合組成物に対して0.01~10重量%が好ましい。

【0018】本発明の組成物を構成する成分D)の湿気硬化触媒としては、鉛-2-エチルオクテート、ジブチルスジアセテート、ジブチルスズジラウリレート、鉄-2-エチルヘキサノエート、コバルト-2-エチルナフテン酸スズ、マンガン-2-エチルヘキサノエート、オレイン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などのカルボン酸の金属塩や、テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネートなどの有機チタン酸エステルや、オルガノシロキサンチタンや $\beta$ -カルボニルチタンなどの有機チタン化合物、ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどの第4級アンモニウム塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属の低級脂肪酸塩、ジヒドロキシアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどのジアルキルヒドロキシアミンなどの公知の湿気硬化触媒があげられる。湿気硬化性触媒の添加量は重合組成物に対して0.01~5重量%が好ましい。

【0019】本発明の組成物は、物性や耐薬品性の向上のためにヒュームドシリカその他の無機充填剤などを添加して用いてよい。

【0020】かくして得られる本発明の組成物はポリエステル結合を介してビニル基とアルコキシリル基を有する化合物を主成分とすることに由来して、紫外線硬化性と湿気硬化性の両方の機能を有し、かつ粘度が低く、取扱い易いという利点を有している。また本発明の組成物は、紫外線硬化性と湿気硬化性の両方の硬化性のバランスに優れ、短時間硬化による硬化歪を保持することなく接着力に優れたゴム弾性体の硬化物を与えることができる。

## 【0021】

【実施例】測定方法は次によって行った。

20 30 紫外線硬化；深さ2mm×横150mm×縦150mmの容器に組成物を満たし、4kWの高圧水銀灯で150mW/cm<sup>2</sup>×20秒の紫外線照射を行って硬化物を得た。硬度は硬度計JIS-Aで測定した。強度及び伸びは、硬化物をJIS3号ダンベルの形に切取り、引張り試験機で当該ダンベルを引張り、破壊時の強度と伸びを測定した。

【0022】湿気硬化；深さ2mm×横150mm×縦150mmの容器に組成物を満たし、相対湿度60%の環境下で7日間静置して湿気硬化物を得た。硬度は硬度計JIS-Aで測定した。強度及び伸びは、硬化物をJIS3号ダンベルの形に切取り、引張り試験機で当該ダンベルを引張り、破壊時の強度と伸びを測定した。

## 【0023】実施例1

1, 4-ポリブタジエンジオールの無水マレイン酸のエステル化反応物（商品名；広野化学工業（株）製、ユーロック R-45MA）100gに3-グリシジルプロピルトリメトキシラン14.7gとジメチルベンジルアンモニウムプロマイド0.1gを添加し、100°C×3時間反応させる。IRチャートより1700cm<sup>-1</sup>のカルボニル基の吸収が消失したことを確認して、ポリ

エステル結合を介してビニル基とアルコキシシリル基を有する化合物を調製した。これに反応性希釈剤として3-アクリロイルプロピルトリメトキシシラン30gと光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2gと湿気硬化触媒としてオクチル酸スズ0.5gを添加して、紫外線硬化及び湿気硬化性の組成物を得た。この組成物の紫外線硬化または湿気硬化させた硬化物性を表1に示す。

#### 【0024】実施例2

実施例1の3-グリシジルプロピルトリメトキシシランを3-グリシジルプロピルメチルメトキシシラン12.6gに変えて、同様に反応させてポリエステル結合を介してビニル基とアルコキシシリル基を有する化合物を調製し、実施例1と同様に光開始剤と湿気硬化触媒を添加して紫外線硬化及び湿気硬化性の組成物を得た。この組成物の紫外線硬化または湿気硬化させた硬化物性を表1に示す。

#### 【0025】実施例3

ポリ(アクリロニトリルブタジエン)ジオールのマレイン酸エステル化反応物100gに、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン14.7gとジメチルベンジルアンモニウムプロマイド0.1gを添加し、100°C×3時間反応させる。IRチャートより1700cm<sup>-1</sup>のカルボニル基の吸収が消失したことを確認して、エステル結合を介してビニル基とアルコキシシリル基を有する化合物を調製した。これに反応性希釈剤として3-アクリロイルプロピルトリメトキシシラン30gと光開始剤として2,2ジエトキシアセトフェノン1gと湿気硬\*

\*化触媒としてジメチルジメトキシスズ0.5gを添加して、紫外線硬化及び湿気硬化性の組成物を得た。この組成物の紫外線硬化または湿気硬化させた硬化物性を表1に示す。

#### 【0026】比較例1

1,4-ポリブタジエンジオール(商品名: Poly-  
bd-R-45HT)100gにトリレンジイソシアネート12.4gを添加して、窒素雰囲気下で80°C×3時間攪拌する。さらに、2,3-ジヒドロキシプロピルメタアクリレートとγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランとの付加体25.5gを加え、IRチャートより2300cm<sup>-1</sup>と1450cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収の消失を確認した。さらに、3-アクリロイルプロピルトリメトキシシラン30gと1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2gとジブチルズジラウリレート0.5gを添加して、紫外線及び湿気硬化性のウレタン組成物を得た。この組成物の紫外線硬化または湿気硬化させた硬化物性を表1に示す。

#### 【0027】比較例2

20 実施例3の3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン14.7gを3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン13.7gに変えて、同様に反応させてウレタン結合を介してビニル基とアルコキシシリル基を有する化合物を調製し、実施例3と同様に光開始剤と湿気硬化触媒を添加して紫外線硬化及び湿気硬化性の組成物を得た。この組成物の紫外線硬化または湿気硬化させた硬化物性を表1に示す。

#### 【表1】

表 1

粘 度 (Pa.s)	紫外線硬化の硬化物の物性			湿気硬化の硬化物の物性			
	硬 度 (JIS-A)	強 度 (kgf/cm <sup>-2</sup> )	伸 び (%)	硬 度 (JIS-A)	強 度 (kgf/cm <sup>-2</sup> )	伸 び (%)	
実施例1	2	30	2.5	100	20	2.0	120
実施例2	5	35	3.0	120	25	2.5	140
実施例3	5	40	3.5	110	30	2.8	120
比較例1	60	30	2.0	110	20	2.6	120
比較例2	50	45	4.0	120	35	3.2	150

【0028】実施例の組成物は比較例の組成物に比し、\* \* 十分に低い粘度をもちらながら同等の硬化特性を示した。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06228248 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 08 . 94**

(51) Int. Cl

**C08F283/06**  
**C08F 8/00**  
**C08G 65/32**  
**C09J 4/00**  
**C09K 3/10**  
**// C08F 2/44**  
**C08F 2/48**

(21) Application number: **05056291**

(71) Applicant: **THREE BOND CO LTD**

(22) Date of filing: **05 . 02 . 93**

(72) Inventor: **HAYAMIZU KAZUO**  
**KATSUNO NOBUHIRO**

**(54) PRODUCTION OF REINFORCED RUBBER  
ELASTIC BODY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a reinforced rubber elastic body useful for adhesion or sealing in a simple process.

**CONSTITUTION:** To (A) an elastic polymer having a polyether chain as a main chain and  $\approx 2$  hydrolyzable silicon functional groups at molecular chain ends are

added (B) a compound having a compatibility with the elastic polymer and containing a photopolymerizable ethylenically unsaturated group, (C) a photopolymerization catalyst and (D) a hydrolysis condensation catalyst. The obtained composition having (A)-(D) as essential components is irradiated to polymerize the monomer (B), then the elastic polymer (A) is crosslinked by moisture hardening.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平6-228248**

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 F 283/06  
8/00  
C 0 8 G 65/32  
C 0 9 J 4/00  
C 0 9 K 3/10

識別記号  
MQU  
MHZ  
NQH  
JBT

庁内整理番号  
7308-4J  
7308-4J  
9167-4J  
7921-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-56291

(22)出願日 平成5年(1993)2月5日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーポンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72)発明者 速水 一夫

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリ  
ーポンド内

(72)発明者 勝野 宣広

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリ  
ーポンド内

(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 補強されたゴム状弾性体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 接着やシール用途に有用な補強されたゴム状弾性体を簡単な操作で製造する。

【構成】 (A) 主鎖にポリエーテル鎖を有し分子鎖末端に2個以上の加水分解性珪素官能基を有する弾性重合体に、(B) 該弾性重合体と相溶性をもつと共に光重合可能なエチレン性不飽和基を含有する化合物、(C) 光重合触媒及び(D) 加水分解縮合反応触媒を加え、得られた(A)～(D)を必須成分とする組成物と、光照射して(B)のモノマーを重合させ、次いで(A)の弾性重合体を湿気硬化によって架橋させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主鎖にポリエーテル鎖を有し分子鎖末端に2個以上の加水分解性珪素官能基を有する弹性重合体に、(B) 該弹性重合体と相溶性をもつと共に光重合可能なエチレン性不饱和基を含有する化合物、(C) 光重合触媒及び(D) 加水分解縮合反応触媒を加え、得られた(A)～(D)を必須成分とする組成物に、光照射して(B)の化合物を重合させ、次いで(A)の弹性重合体を湿気硬化によって架橋させることを特徴とする補強されたゴム状弹性体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は接着やシール用途等に有能なゴム状弹性体の改質方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 従来から可塑性や弹性を必要とする接着やシール用途において、主鎖にポリエーテル重合体鎖を有し分子鎖末端に2個以上の加水分解性珪素官能基を有する弹性重合体(変性シリコーン樹脂とも称する)に加水分解縮合反応触媒が用いられるることは知られている。しかしながら上記の変性シリコーン樹脂は強靭性に問題があり、それを改善する方法もいくつか提案されている。

【0003】 従来から変性シリコーン樹脂の強靭性を改質する方法としてはシリカ、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤やガラス繊維、フィラメント等の繊維状充填剤を添加する方法が知られているが、それ以外にも変性シリコーン樹脂とビニル系モノマーの両者を湿気によって反応させる方法(特開昭59-78223号公報)や変性シリコーン樹脂に予め溶液重合や乳化重合によって製造したビニル系重合体を添加混合する方法(特公平2-35793号公報)が知られている。

【0004】 しかしながら、これらの方法には次のような問題点があった。先ず、充填剤や繊維状充填剤を添加する方法では、混合攪拌機によって強制的に混合させねばならず、しかも、均一な分散体を得ることは困難であり、また添加量を増加すると粘度が高くなるために、添加量が限定されてしまい、補強効果があまり認められない。

【0005】 一方変性シリコーン樹脂とビニル系モノマーの両者を湿気によって反応させる方法ではビニル系モノマーを湿気硬化可能のように重合しておくプロセスを必要とし、これには時間と熱履歴が必要となる。しかも、この方法においては重合されたものと変性シリコーン樹脂との分散性に問題があり、限られたものしか使用することができない。

【0006】 また変性シリコーン樹脂にビニル系重合体を添加混合する方法では充填剤を添加する方法と同様に強制的に混合させねばならず、しかも、その粘度等が原因し均一な分散体を得ることは困難である。

【0007】 本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにある。

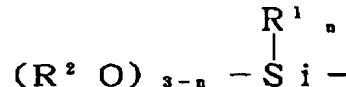
## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は(A) 主鎖にポリエーテル鎖を有し分子鎖末端に2個以上の加水分解性珪素官能基を有する弹性重合体に、(B) 該弹性重合体と相溶性をもつと共に光重合可能なエチレン性不饱和基を含有する化合物、(C) 光重合触媒及び(D) 加水分解縮合反応触媒を加え、得られた(A)～(D)を必須成分とする組成物に、光照射して(B)の化合物を重合させ、次いで(A)の弹性重合体を湿気硬化によって架橋させることを特徴とする補強されたゴム状弹性体の製造方法である。

【0009】 本発明で用いる(A)弹性重合体は前記したように既に知られており、たとえば特公平2-35793号公報に記載されているもの等を適宜用いることができる。分子鎖末端に有する加水分解性珪素官能基としては一般式

## 【0010】

## 20 【化1】



【0011】 (式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～12の1価の炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数1～6の炭化水素基、nは0～2の整数である)で示される基が好ましいが勿論これに限定されない。

【0012】 主鎖は実質上ポリエーテル鎖のみからなっているものやポリエーテルとビニル重合体とのブロック共重合体からなるものが好ましい。ポリエーテルを構成する2価の炭化水素基としては炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。

【0013】 本発明で用いる(B)エチレン性不饱和基を含有する化合物としては、光重合可能にして、(A)の変性シリコーン樹脂と相溶性のあるモノマー又はオリゴマーが用いられる。具体例としてはモノマーとしては(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、スチレン、ビニルピロリドン等のビニルモノマー、及びアリルベンゼン、アリルモルホリン等のアリルモノマー類、オリゴマーとしてポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等のような(メタ)アクリレート類をはじめ、ビニル基やアクリル基等により変性されたオリゴマー等のうち前記条件に適したもののが挙げられる。

【0014】 これらのモノマー、オリゴマーは単独で用いても、また2種以上を組み合わせて用いてもなんら差し支えはない。

【0015】 本発明で上記(B)成分を光重合させるために用いる(C)光重合触媒としては従来公知のものを

適宜用いることができる。具体例としてはベンゾフェノン、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ミヒラーズケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、メチルベンゾイルフォーメート、チオキサントン、クロロチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン等を挙げることができる。必要に応じ光重合促進剤等を併用しても何ら差し支えない。

【0016】本発明に用いることができる (D) 加水分解縮合反応触媒とは、(A) の変性シリコーン樹脂を湿気硬化させるものであればいづれでもよく、適宜公知の触媒を用いることができる。具体例としては鉛-2-エチルオクトエート、ジブチルすずジアセテート、ジブチルすずジラウレート、ブチルすずトリ-2-エチルヘキソエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、カブリル酸第1すず、ナフテン酸すず、オレイン酸すず、ブチル酸すず、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機酸カルボン酸の金属塩、テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネート等の有機チタン酸エステル、オルガノシロキシチタン、 $\beta$ -カルボニルチタン等の有機チタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物、ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、しゅう酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸、ジメチルヒドロキシアミン、ジエチルヒドロキシアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

【0017】本発明の組成物における各成分の割合量は通常、(A) 成分100重量部に対して (B) 成分は5~1000重量部、好ましくは10~500重量部、(B) 成分100重量部に対して (C) 成分は0.01~1.5重量部、好ましくは0.1~5重量部、(A) 成分100重量部に対して (D) 成分は0.01~1.5重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0018】(A) 成分に対する (B) 成分の配合量が5重量部以下では (A) 成分を増粘させる効果に乏しく強い韌性を持たせることができない、一方1000重量部以上では硬化物が硬くなり過ぎたり、湿気硬化性樹脂としての特徴がなくなる。(C) 成分の添加量が0.01重量部以下では (B) 成分を光重合させるのに十分でなくまた、1.5重量部以上では組成物の保存安定性に悪影響を及ぼす。(D) 成分の添加量が0.01重量部以下では (A) 成分を湿気硬化させるのに十分とはいはずまた、1.5重量部以上では組成物の保存安定性に悪影響を及ぼす恐れが生ずる。

【0019】本発明では上記成分以外に、必要に応じて粘性調整の目的で、シリカ、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤やガラス繊維、フィラメント等の繊維状充填剤を併用しうる。さらに、粘度調整のために反応性希釈剤等を用いてもよい。

【0020】本発明は上記の如き成分からなる組成物を被着体に塗布する等の処理を経てこれに光を照射して(B) 成分を重合させて補強セグメントを (A) 成分中に形成せしめ、次いで第二段階として (A) 成分を湿気硬化によって架橋させることにより、(B) の重合体によって補強されたゴム状弾性体を得る。

【0021】たとえば、金属、セラミック、木材等の紫外線を透過させない材質が被着体の場合に、この被着体に塗布して光照射を行った後に、被着体を張り合わせたり、ガラス等の紫外線を透過する材質が被着体の場合に、この被着体に塗布して張り合わせた後に光照射を行うことにより実施される。いづれの場合も時間経過と共に湿気硬化によって硬化が進行する。

【0022】本発明方法を利用することにより、たとえば内燃機関のシリンダーブロックとオイルパンと間を密封シールする際、従来の湿気硬化だけのシリコーン系シール材ではなし得なかった接着直後のシール性が大巾に向うと向上する。また塗布後光を照射すると増粘が起り、初期の耐熱性が向上する。

【0023】本発明では (A) 成分と (B) 成分は相溶するので、(C) 成分、(D) と共に非常に簡単な操作で混合することが可能である。第一段階としてその混合物に対して光を照射するだけで、(A) 成分中で (B) 成分が重合して分散し、補強セグメントが形成されるのであるが、(A) 成分と (B) 成分は相溶しているので (B) 成分が重合して形成された補強セグメントは非常に均一なものとなり、強い韌性を与えることとなる。更に、第二段階として (D) 成分によって湿気硬化することにより、(B) 成分の重合体によって補強されたゴム状弾性体を得ることができる。

【0024】

【実施例】

実施例1

(A) 成分の変性シリコーン樹脂として、両末端加水分解性シリル基をもつポリエーテルであるサイリルMA 430(鐘淵化学工業社製商品名)を用いた。

(B) 成分としてイソボニルアクリレートを用いた。

(C) 成分として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを用いた。

(D) 成分である加水分解縮合反応触媒としてNo. 918(三共有機合成社製商品名)を用いた。

【0025】実施例1-1

(A) 成分100g、(B) 成分50g、(C) 成分0.5g、(D) 成分1gを窒素置換中にて25°C 30分間混合攪拌して組成物を得た。

## 【0026】実施例1-2

(A) 成分100g、(B) 成分30g、(C) 成分0.3g、(D) 成分1gを窒素置換中にて25℃30分間混合攪拌して組成物を得た。

## 【0027】実施例2

(A) 成分の変性シリコーン樹脂として、サイリルMA430（鐘淵化学工業社製商品名）を用いた。  
(B) 成分としてグリシジルメタクリレートを用いた。  
(C) 成分として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを用いた。  
(D) 成分である加水分解縮合反応触媒としてNo.918（三共有機合成社製商品名）を用いた。

## 【0028】実施例2-1

(A) 成分100g、(B) 成分50g、(C) 成分0.5g、(D) 成分1gを窒素置換中にて25℃30分間混合攪拌して組成物を得た。

## 【0029】実施例2-2

(A) 成分100g、(B) 成分30g、(C) 成分0.3g、(D) 成分1gを窒素置換中にて25℃30分間混合攪拌して組成物を得た。

## 【0030】比較例1

(A) 成分の変性シリコーン樹脂として、サイリルMA430（鐘淵化学工業社製商品名）を用いた。(D) 成\*

\*分である加水分解縮合反応触媒としてNo.918（三共有機合成社製商品名）を用いた。(A) 成分100g、(D) 成分1gを窒素置換中にて25℃30分間混合攪拌して組成物を得た。

## 【0031】比較例2

(A) 成分として変性シリコーン樹脂として、サイリルMA430（鐘淵化学工業社製商品名）を用いた。  
(D) 成分である加水分解縮合反応触媒としてNo.918（三共有機合成社製商品名）を用いた。添加充填剤として重質炭酸カルシウムを用いた。(A) 成分100g、(D) 成分1g及び重質炭酸カルシウム50gを窒素置換中にて25℃30分間混合攪拌して組成物を得た。

【0032】各組成物を深さ2mm×150mm×150mmの容量に満たした。実施例1-1、1-2、2-1、2-2の4種に対しては4kw高圧水銀灯で150mW/cm<sup>2</sup>×20秒照射した後、比較例1、2と共に温度25℃、湿度60%の雰囲気下に120時間放置した後、JIS K 6301に従ってダンベル状3号形にて試験片を採取作製して引張強さ及び伸びを測定した。測定した結果を表1に示す。

## 【0033】

## 【表1】

表1

種類	引張強さ (MPa)	伸び (%)
実施例	1-1	5.02
	1-2	3.94
	2-1	7.15
	2-2	5.11
比較例	1	1.10
	2	1.98

【0034】上記の結果から実施例1-1、1-2、2-1、2-2とも比較例1に比べて引張強さ・伸びの両方とも値が高く補強効果が確認された。一方、比較例2は引張強さに関しては改善されているが、伸びが低下しており大幅な補強効果は認められなかった。又、硬化前の粘度の点でも、実施例1-1、1-2、2-1、2-2では全て25Pa·s以下で比較例1の49Pa·s、比較例2の68Pa·sに比べて低く、作業性も優れていることが確認された。

## 【0035】

※【発明の効果】本発明によれば、変性シリコーン樹脂中と該樹脂に相溶する光重合可能なエチレン性不飽和基を含有する化合物を簡単な操作で混合攪拌して光を照射するだけで、該樹脂中にエチレン性不飽和基を含有する化合物の重合体による非常に均一な強い韌性を有する補強セグメントを形成することが可能となる。更に、第二段階として湿気硬化することにより、強い韌性を有する補強されたゴム状弾性体を得ることができる。また混合攪拌されたものは低粘度化するために、作業性の面でも好ましい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 8 F	M C S	7442-4 J		
2/44				
2/48	M D H	7442-4 J		

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09137137 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 05 . 97**

(51) Int. Cl      **C09J 7/02**  
**C09J 7/02**  
**C09J 7/02**  
**C09J 4/02**

(21) Application number: **07299655**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **17 . 11 . 95**

(72) Inventor: **SUGITA TAIHEI**

**(54) ACRYLIC TACKY ADHESIVE TAPE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an acrylic tacky adhesive tape which has a sufficiently high initial tacky adhesive power and which exhibits a high adhesive strength since the cross-linking proceeds with time and enhances the cohesive power.

**SOLUTION:** This acrylic tacky adhesive tape is obtd. by

coating at least one side of a substrate with a compsn. comprising 100 pts.wt. photopolymerizable monomer mixture comprising an alkyl (meth)acrylate having a 4-14C alkyl group, a carboxylated vinyl monomer, and a photopolymn. initiator and 5-50 pts.wt. cross-linking monomer having at least two alkoxyisilyl groups followed by the photopolymn. of the compsn. applied.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO